



(8) 開2002-86476 (P2002-86476A)

って流延膜の厚さを100 $\mu$ mに調整した。溶媒置換速度調整材としてポリエチレン多孔質膜(宇部興産(株)製、ユーボアUP2015、透気度550秒/100cc)を用い、ピンチロールを介して前記流延膜上に実質的に膜厚は変化しないようにして貼り付けた。これらの工程は温度23℃、相対湿度50%の雰囲気下でおこなった。次に、ベルトコンベアと流延膜とポリエチレン多孔質膜とを貼り合せた積層体をメタノールが貯えられた凝固液槽中に入らせ5分間凝固液中を移動させて浸漬しポリイミド前駆体多孔質膜を析出させた。これを更にロールによって凝固液槽から水が貯えられた構造安定化溶媒槽へ導いて浸漬し、構造安定化溶媒槽から出たあとで、溶媒置換速度調整材を剥離して取り除き、次いで、ポリイミド前駆体多孔質膜をベルトコンベアから剥離した。

【0044】次に、ポリイミド前駆体多孔質膜は、両端部を膜を支えるに十分な間隔で並ぶピンにより固定して幅方向の収縮を抑制し、且つ、進行方向に収縮を抑制する程度の張力を掛けながら、温度80℃の乾燥槽を10

分間で通過させて乾燥し、続いて400℃の熱処理槽を20分間で通過させて熱イミド化をおこないポリイミド多孔質膜を得た。

【0045】得られたポリイミド多孔質膜は、可撓性を持ち30.0 $\mu$ mの均一な膜厚を持っており、表面にメタノールを滴下すると裏面に透過する連続孔を有していた。走査型電子顕微鏡で観察したところ平均孔径は0.23 $\mu$ mの均一性の高い多孔質膜であり、空孔率は65%で透気度は160秒/100ccであった。

【0046】更に、引き続き連続製造したポリイミド多孔質膜を10mごとにサンプリングして平均孔径と透気度を測定した結果を表1に示す。孔径は平均値が0.24 $\mu$ mで標準偏差が0.022であり、また、透気度は平均値が155秒/100ccで標準偏差が11.0であった。また、膜厚は平均値が29.9 $\mu$ mで標準偏差は1.004であった。

【0047】

【表1】

Sample No.	サンプルNo.	平均孔径 ( $\mu$ m)	透気度 (秒/100cc)	膜厚( $\mu$ m)
	1	0.23	160	30.0
	2	0.20	165	29.0
	3	0.28	143	29.0
	4	0.24	155	31.0
	5	0.27	140	29.0
	6	0.24	166	30.0
	7	0.26	135	31.0
	8	0.23	146	29.0
	9	0.25	156	28.5
	10	0.22	164	29.0
	11	0.21	170	31.0
	12	0.26	146	32.0
	13	0.22	165	30.0
	14	0.25	151	30.0
	15	0.24	164	30.0
	合計値	3.60	2326	448.5
	平均値	0.24	155	29.9
	標準偏差	0.022	11.0	1.004
	変動係数(%)	9.3	7.07	3.36

【0048】尚、本発明において、多孔質膜の孔径、透気度は次の方法によって測定した。

#### ①多孔質膜の平均孔径

膜表面の走査型電子顕微鏡写真を撮り、50点以上の開口部について孔面積を測定し、該孔面積の平均値から次式に従って孔形状が真円であるとした際の平均直径を計算より求めた。次式の $S_a$ は孔面積の平均値を意味する。

$$\text{平均孔径} = 2 \times (S_a / \pi)^{1/2}$$

#### ②透気度

JIS P8117に準じて測定した。測定装置としてB型ガーレーデンスオメーター(東洋精機社製)を使用した。試料の膜を直径28.6mm、面積645mm<sup>2</sup>の

円孔に締付ける。内筒重量567gにより、筒内の空気を試験円孔部から筒外へ通過させる。空気100ccが通過する時間を測定し、透気度(ガーレー値)とした。

#### ③空孔率

所定の大きさに切取った膜の膜厚、面積及び重量を測定し、目付重量から次式により空孔率を求めた。次式の $S$ は膜面積、 $d$ は膜厚、 $w$ は測定した重量、 $D$ は該多孔質膜を形成するポリマー密度であり、例えば芳香族ポリイミドでは1.34とした。

$$\text{空孔率} = (1 - W / (S \times d \times D)) \times 100$$

【0049】

【発明の効果】本発明は以上説明をしたようなものであるから、以下に述べるような効果を奏する。本発明の多